

Na₃CrV(PO₄)₃@C 钠离子电池 正极材料的制备及其性能研究

张铭传,程嘉霖,卢锋奇*

(桂林理工大学材料科学与工程学院,广西 桂林 541004)

摘要:采用溶胶-凝胶法合成了 NASICON 结构 Na₃CrV(PO₄)₃@C 钠离子电池正极材料,所包覆的碳源为聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)和柠檬酸。通过 XRD、Raman、XPS、TGA、SEM 等对材料的结构组成和形貌进行表征,同时组装成扣式电池进行电化学性能测试,观察碳包覆对 Na₃CrV(PO₄)₃ 正极材料电化学性能的改善情况。结果表明,碳包覆之后材料的比容量显著提高,当电压范围为 1.3~4.3 V 时,材料在 1 C 的倍率下循环 100 圈后拥有 167 mA·h/g 的放电比容量,在 20 C 大倍率下循环 500 圈后拥有 90 mA·h/g 的放电比容量。

关键词:钠离子电池;Na₃CrV(PO₄)₃ 正极材料;碳包覆;NASICON 结构

中图分类号:TB3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0191-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.039

Preparation of Na₃CrV(PO₄)₃@C cathode material for sodium-ion batteries and performance study

ZHANG Ming-chuan, CHENG Jia-lin, LU Feng-qi*

(College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: NASICON-structured Na₃CrV(PO₄)₃@C cathode material for sodium-ion battery is synthesized by sol-gel method, and the coated carbon sources are polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) and citric acid. The structure, composition and morphology of the material are characterized by XRD, Raman, XPS, TGA, SEM, etc. Meanwhile, the material is assembled into button cells to test the electrochemical performance and observe the improvement of electrochemical performance of Na₃CrV(PO₄)₃ cathode material after carbon coating. Test results show that the specific capacity of carbon coated material has been significantly improved. When the voltage is in the range of 1.3~4.3 V, the material delivers a discharge specific capacity of 167 mA·h·g⁻¹ after 100 cycles at a current density of 1 C, and a discharge specific capacity of 90 mA·h·g⁻¹ after 500 cycles at a high current density of 20 C.

Key words: sodium-ion batteries; Na₃CrV(PO₄)₃ cathode material; carbon coating; NASICON structure

科技的飞速进步和基础设施建设的高质量发展对电力能源的需求成倍增加。化石能源濒临枯竭且给环境带来大量的污染,而传统的可再生能源如水能、风能、潮汐能等则由于效率低、不稳定的缺点不足以满足实际的用电需求^[1-3]。钠离子电池(SIB)作为一种新型的能源储存技术近几年备受关注,其工作原理与锂离子电池(LIB)相似,并且具有资源丰富、成本低廉的显著优势,使得对钠离子电池的研究具有一定的价值和意义^[4]。

钠超离子导体(NASICON)属于聚阴离子型钠离子电池(SIB)电极材料,其通式为 Na_{2+x}M1M₂_{1-y}(PO₄)₃(M 代表过渡金属元素),M1 和 M2 元素共同占位,由 MO₆ 八面体单元和 PO₄ 四面体单元共顶点连接而成的三维开放结构框架具有较大的空隙,可以使钠离子在通道中进行快速的传输^[5-7]。目前

为止,研究人员已经成功合成了 Na₃V₂(PO₄)₃、Na₃ZrMn(PO₄)₃、Na₄MnV(PO₄)₃、Na₂VTi(PO₄)₃ 等 NASICON 结构材料^[8-14],均取得了一定的突破。

笔者利用溶胶-凝胶法合成了 NASICON 结构 Na₃CrV(PO₄)₃@C 正极材料,对材料的结构组成、形貌及电化学性能进行了表征与测试,结果表明,该材料在钠离子的插入和提取过程中表现出多电子反应特性。但材料固有的电子电导率低的缺点使得其本身表现出较低的循环稳定性和倍率性能,笔者通过对材料颗粒进行适当的表面碳包覆处理来构建三维导电网络结构,使材料的储钠性能得到明显改善。

1 实验部分

1.1 实验试剂

五氧化二钒(V₂O₅)、无水醋酸铬[Cr(CH₃COO)₃]、

收稿日期:2020-08-14;修回日期:2021-05-07

作者简介:张铭传(1996-),男,硕士研究生,研究方向为新能源材料,1773651732@qq.com;卢锋奇(1984-),男,博士,副研究员,主要研究方向为锂离子电池电极材料和锂离子导体的合成、结构分析及电化学性能研究,通讯联系人,lufengqi@glut.edu.cn。

无水醋酸钠 (CH_3COONa)、磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP-K30)、一水合柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、导电剂科琴黑、粘结剂 PVDF、高氯酸钠电解液 (NC061)、1-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP)、Whatman 玻璃纤维隔膜、去离子水。

1.2 材料的制备过程

首先,将 2.5 mmol 的 V_2O_5 放入溶解有 2 g 柠檬酸的 50 mL 去离子水中(柠檬酸作为还原剂,同时充当碳源和螯合剂),以 80℃ 恒温磁力搅拌 1.5 h,然后将 5 mmol 的 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 和 15 mmol 的 CH_3COONa 放入混合溶液中以 80℃ 搅拌 15 min,接着用滴管将溶有 15 mmol 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的去离子水溶液和溶有 12% 聚乙烯吡咯烷酮的去离子水溶液分别滴加到混合溶液中,使水分蒸发后得到干凝胶前驱体。将其置于真空烘箱中干燥,取出研磨使其变成粉末状,压片成型让其在管式炉中 Ar 气氛下以 350℃ 煅烧 4 h,将煅烧后的粉末球磨 7 h(球磨介质为无水乙醇),随后将粉末干燥压成数片,继续放置于管式炉中在 Ar 下以 800℃ 煅烧 6 h 后,取出研磨,得到 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 粉末。

为了进行碳包覆量对电化学性能影响的测试,笔者也合成了少量碳包覆的 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 粉末,其实验流程与上述大致相同,区别只在于包覆碳源只有 1.2 g 柠檬酸(用于还原 V 元素)以及没有球磨处理。

1.3 材料的表征测试

利用 X 射线粉末衍射仪(荷兰帕纳科公司生产)对材料的晶体物相组成进行表征,范围为 $5 \sim 80^\circ$,时间为 1 h。利用拉曼光谱仪(美国热电 DXR 型激光共聚焦显微)测试材料中碳的石墨化程度(激发光波长为 532 nm)。利用热重分析仪(珀金埃尔默 STA8000 型)测定所制备材料中的碳含量。通过 X 射线光电子能谱测试(XPS, ESCALAB 250Xi 型)确认材料中元素相对应的价态。利用蔡司场发射扫描电子显微镜(ZEISS Sigma)观察所制备样品的形貌特征和检测元素分布信息。

1.4 电极片的制备及电化学性能测试

首先将 PVDF 与 N-甲基吡咯烷酮溶剂混合,搅拌 3 h 后溶液由浑浊变为透明,这时再将研磨均匀后的活性物质和导电剂的混合物放入混合溶液中搅拌 8 h,以形成正极材料浆料。涂布干燥后将铝箔切成 12 mm 圆形的片作为工作电极。CR2032 型扣式半电池在充满氩气氛围下的手套箱里进行组装,以金属钠片作为对电极和参比电极。利用 Neware

BTS-3000(深圳新威)电池测试系统在 30℃ 下进行电池的恒电流充电/放电实验。利用 CHI 760E 电化学工作站(上海辰华)测试获得循环伏安(CV)曲线和电化学阻抗谱(EIS)曲线。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征测试

2.1.1 XRD 测试精修

以 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 为结构模型,对 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料进行 XRD 晶修,其 Rietveld 精修图谱如图 1 所示。

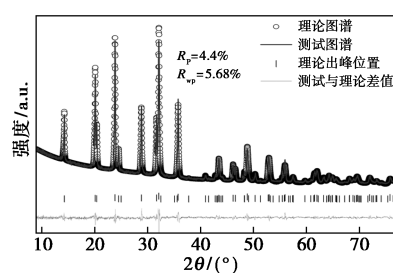
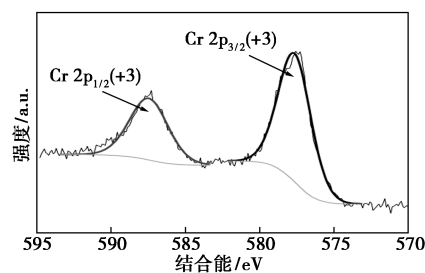


图 1 材料的 Rietveld 精修图谱

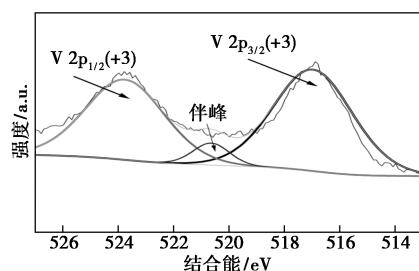
由图 1 可以看出, $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 的各个衍射峰的出峰位置和峰强度均与其理论 CIF 卡片相吻合,且精修后的 R_{wp} 和 R_p 值均在 6% 以下,表明所合成材料具有良好的纯度和较高的结晶度。

2.1.2 X 射线光电子能谱测试

$\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料 Cr 元素和 V 元素的高分辨率 XPS 精细谱图如图 2 所示。



(a) Cr 元素的 XPS 谱图



(b) V 元素的 XPS 谱图

图 2 材料的 XPS 能谱图

由图 2 中可以看出,在 Cr 元素谱图上有 2 个特

征峰,峰位分别在 587.5 eV ($\text{Cr } 2p_{1/2}$) 和 577.7 eV ($\text{Cr } 2p_{3/2}$),表明 Cr 元素的价态为+3价; V 元素谱图上也有 2 个特征峰,峰位分别在 523.8 eV ($\text{V } 2p_{1/2}$) 和 517 eV ($\text{V } 2p_{3/2}$),表明 V 元素的价态为+3价。

2.1.3 拉曼光谱和热重测试

$\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 和 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 材料的 Raman 光谱图和 TGA 图如图 3 所示。

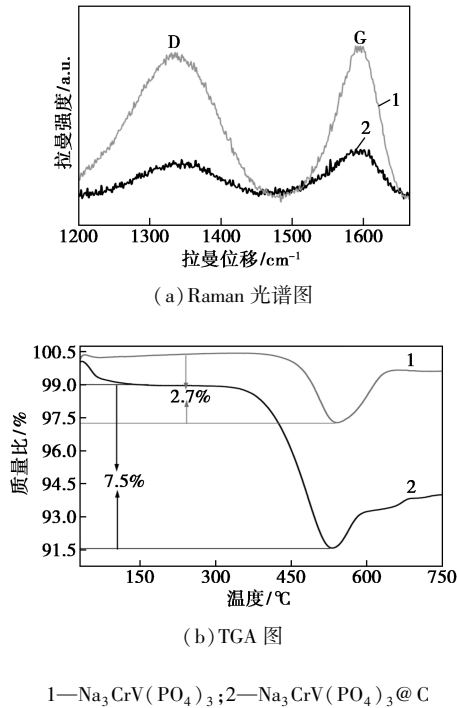


图 3 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 和 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 材料的 Raman 光谱图和 TGA 图

由图 3(a) 中可以看出, 1335 cm^{-1} 和 1592 cm^{-1} 附近有 2 条宽而强的谱带,分别归属于无序石墨碳(D带)和 sp^2 碳原子(G带)^[15]。 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料的 $I_D/I_G = 0.74$, 而 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 材料的 $I_D/I_G = 0.95$,表明 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料的石墨化程度更高,具有较高的电子电导率。

热重 TGA 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试气氛为空气。由图 3(b) 中可以看出,对于 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$, 在 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 时样品质量下降是由于结晶水蒸发,在 $150\sim 530^\circ\text{C}$ 时质量下降则是其包裹的 N 掺杂碳基体分解的缘故,之后 $530\sim 750^\circ\text{C}$ 质量反而上升则与材料中 V 离子的氧化有关^[16]。经计算 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 的碳质量分数为 7.5%, $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 的碳质量分数为 2.7%。

2.1.4 扫描电镜测试

$\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料的扫描电镜形貌图和

EDS 元素分布图如图 4 所示。

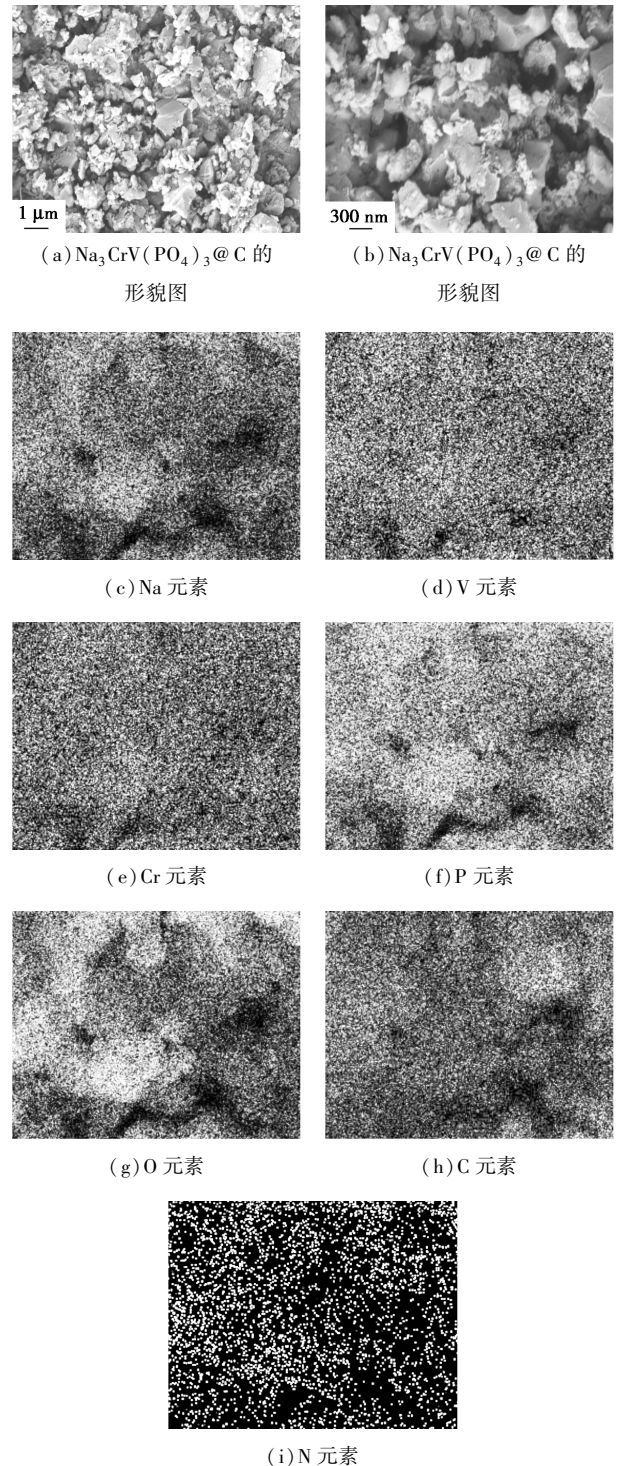


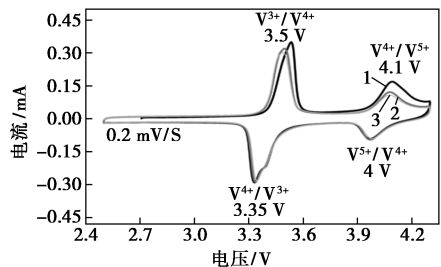
图 4 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料的扫描电镜形貌和 EDS 元素分布图

由图 4 可以看出, $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料颗粒的粒径在 $200\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 之间,材料具有良好的结晶度。通过 EDS-mapping 手段分析表明, Na 、 V 、 Cr 、 P 、 O 、 C 等元素均匀分布,另外还存在少量 N 元素是由聚乙烯吡咯烷酮所提供。

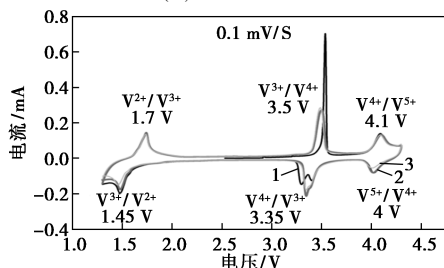
2.2 材料的电化学性能测试

2.2.1 循环伏安测试

$\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料不同电压范围下的循环伏安图如图 5 所示。



(a) 2.5~4.3 V



(b) 1.3~4.3 V

1—第 1 圈;2—第 2 圈;3—第 3 圈

图 5 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料不同电压范围下的循环伏安图

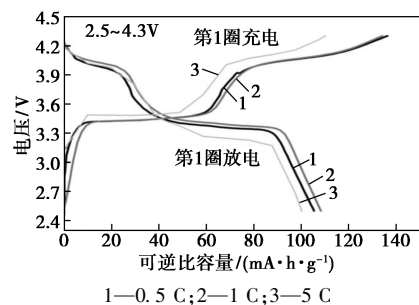
由图 5(a) 中可以看出,2 对氧化还原峰的位置在 3.35/3.5 V 和 4/4.1 V 处,分别对应 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 和 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的氧化还原电对^[17],这意味着 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 在 2.5~4.3 V 下首次充电可以脱出 2 个 Na 离子并发生 2 个电子的转移,其首圈充电的化学反应式为 $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{III})\text{V}(\text{III})(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{NaCr}(\text{III})\text{V}(\text{V})(\text{PO}_4)_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$ 。

由图 5(b) 中可以看出,3 对氧化还原峰的位置在 1.45/1.7 V、3.35/3.5 V 和 4/4.1 V 处,分别对应 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 和 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的氧化还原电对,这意味着 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 在 1.3~4.3 V 下充电可以脱出 3 个 Na 离子并发生 3 个电子的转移,放电亦如此。材料初始开路电压在 2.5 V 左右,首次充电到 4.3 V 时脱出 2 个 Na 离子结构式转变为 $\text{NaCr}(\text{III})\text{V}(\text{V})(\text{PO}_4)_3$,后续放电/充电过程中反应式为 $\text{NaCr}(\text{III})\text{V}(\text{V})(\text{PO}_4)_3 + 3\text{Na}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}_4\text{Cr}(\text{III})\text{V}(\text{II})(\text{PO}_4)_3$ ^[18]。

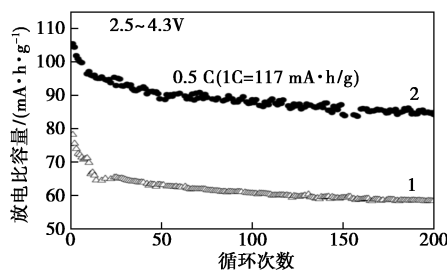
2 张 CV 图中,第 2 圈和第 3 圈的曲线重合度很高,表明碳包覆后的电极材料具有较好的可逆性。

2.2.2 不同电压范围内的循环性能和倍率性能

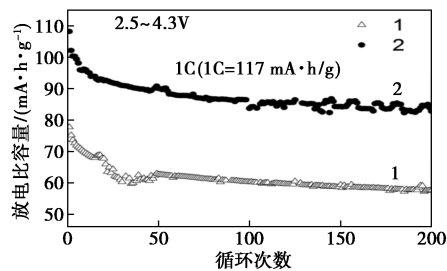
2.5~4.3 V 电压范围内, $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 材料碳包覆前后的电化学性能如图 6 所示。



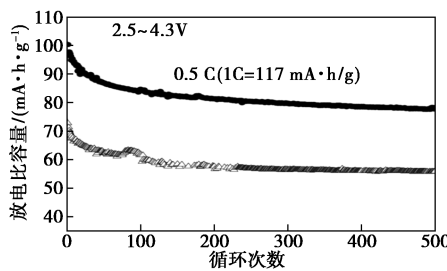
(a) $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 第 1 圈充放电曲线



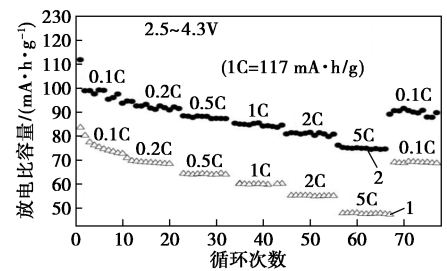
(b) 碳包覆前后 0.5 C 性能对比



(c) 碳包覆前后 1 C 性能对比



(d) 碳包覆前后 5 C 性能对比



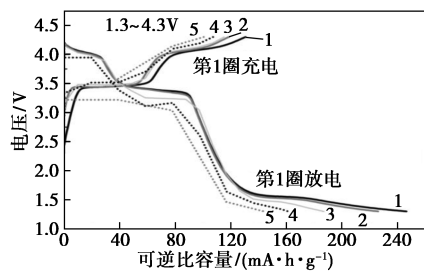
(e) 碳包覆前后倍率性能对比

图 6 2.5~4.3 V 电压范围内 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 材料碳包覆前后的电化学性能

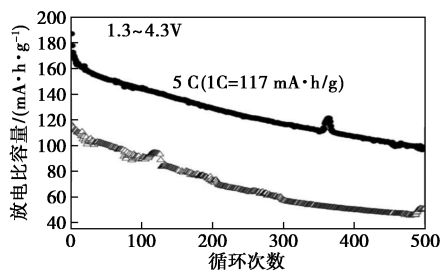
由图6中可以看出, 2.5~4.3 V 电压范围内 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料在 0.5 C、1 C 和 5 C 下的首圈放电比容量分别为 105、108、100 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 接近理论比容量 117 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 表现出接近 2 电子数目的转移。同时其在 0.5 C 和 1 C 倍率下循环 200 圈后放电比容量分别为 84 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 83 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$; 在 5 C 倍率下循环 500 圈后放电比容量为 78 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$; 在 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C 的倍率下放电比容量分别为 99、92、88、85、81、75 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 当倍率回到 0.1 C 时, 比容量又恢复到 90 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 展现了良好的可逆性。与之相比, 原始 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 材料的电化学性能较差。总体来看, 通过表面碳包覆处理使材料的放电比容量提高了约 40%。

1.3~4.3 V 电压范围内 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 材料碳包覆前后的电化学性能如图7所示。

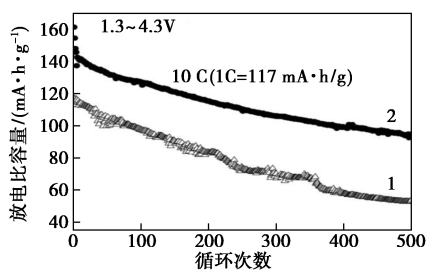
由图7(a)中可以看出, $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料在 1.3~4.3 V 电压区间下不同倍率的 3 个电压平台分别在 1.5、3.4 V 和 4.1 V 处, 与循环伏安测



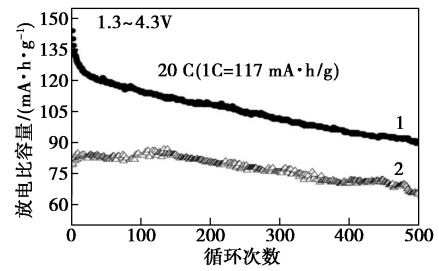
1—0.5 C; 2—1 C; 3—5 C; 4—10 C; 5—20 C
(a) $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 第 1 圈充放电曲线



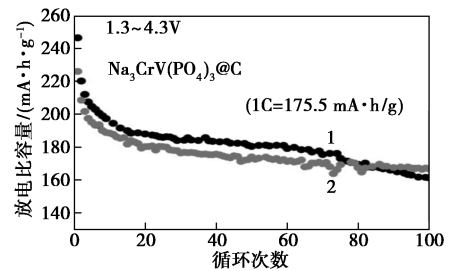
1— $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$; 2— $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$
(b) 碳包覆前后 5 C 性能对比



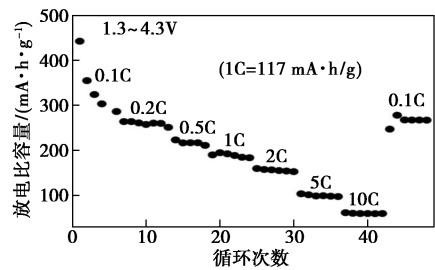
1— $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$; 2— $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$
(c) 碳包覆前后 10 C 性能对比



1— $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$; 2— $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$
(d) 碳包覆前后 20 C 性能对比



1—0.5 C; 2—1 C
(e) $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 0.5 C 和 1 C 循环性能



1— $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$
(f) $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 倍率性能

图7 1.3~4.3 V 电压范围内 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 材料碳包覆前后的电化学性能

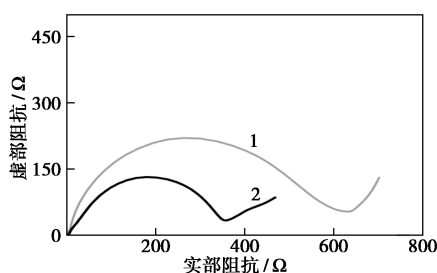
试结果相吻合。其在 0.5 C、1 C、5 C、10 C、20 C 下的首圈放电比容量分别为 246、226、186、161、144 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 其中 0.5 C 和 1 C 初始放电比容量已经远超出了理论比容量 175.5 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ (按 3 个转移电子数计算), 这是因为掺杂 N 的高导电性碳基体使得材料具有更多的孔洞缺陷, 从而可以额外存储钠离子^[19]。

从图7(b)、图7(c)和图7(d)中可以看出, 在 1.3~4.3 V 电压范围内, $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料在 5 C、10 C、20 C 的高倍率循环 500 圈后放电比容量分别为 98.5、94、90 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 同等情况下原始 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 材料放电比容量仅为 53、54、65 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。电化学性能之所以提高, 是因为碳包覆使得材料的电子电导率增加, 同时减轻了材料在高倍率循环过程中由于 Na^+ 的重复嵌入/脱出而对结构造成的过度应力。由图7(e)、图7(f)中可以看出,

$\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料在 0.5 C 和 1 C 倍率下循环 100 圈后分别有 161 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 167 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量;在 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C、10 C 的倍率下放电比容量分别为 442、263、218、184、155、99.59 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,当倍率回到 0.1 C 时比容量又恢复到 266 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,展现出了较高的比容量和良好的可逆性。

2.2.3 交流阻抗测试

频率范围为 0.1 Hz~100 kHz,在电化学阻抗谱(EIS)测试之前电极材料已经过活化处理(0.5 C 下循环 10 圈),测试结果如图 8 所示。



1— $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$; 2— $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$

图 8 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 和 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 材料的 EIS 谱图

由图 8 中可以看出,2 个电极材料的奈奎斯特曲线主要由 1 个高频区域的半圆和 1 条低频区域的斜线构成,分别对应于电解液/电极界面处的电荷转移电阻(R_{ct})和 Warburg 阻抗(Z_w)。 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料的电荷转移阻抗值远小于原始材料,表明通过碳包覆处理使材料的导电性增加并且有效地促进了离子的快速传输,从侧面证明了碳包覆对材料电化学性能的改善作用^[20]。

3 结论

(1) 采用简单的溶胶-凝胶法制备了 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 和 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 钠离子电池正极材料。通过 XRD 测试证明所合成的材料为纯相,采用 Raman、TGA 技术对材料包覆碳层的石墨化程度和材料的碳质量分数进行检测,通过扫描电镜分析可以看出, $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料中的各元素分布较为均匀。

(2) 通过循环性能、倍率性能测试观察碳包覆对 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 正极材料电化学性能的改善情况。实验结果表明,碳包覆处理使得材料的电子导电率增加,从而让 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3@C$ 材料表现出良好的电化学性能,当电压范围为 2.5~4.3 V

时,其在 0.5 C、1 C 下循环 200 圈后放电比容量为 84、83 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,在 5 C 下循环 500 圈后放电比容量为 78 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。当电压范围为 1.3~4.3 V 时,材料在 0.5 C、1 C 下循环 100 圈后放电比容量分别为 161、167 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,在 5 C、10 C、20 C 下循环 500 圈后放电比容量分别为 98.5、94、90 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。因此,通过简单的碳包覆一定程度上减轻了钠离子电池固有迟缓动力学的缺陷,为今后钠离子电池的发展提供参考。

参考文献

- [1] 方永进,陈重学,艾新平,等.钠离子电池正极材料研究进展[J].物理化学学报,2017,33(1):211-241.
- [2] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. Nature Chemistry, 2015, 7(1):19-29.
- [3] Dipan Kundu, Elahe Talaie, Victor Duffort, et al. The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 46(21):3431-3448.
- [4] Hong S Y, Kim Y, Park Y, et al. Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(7):2067-2081.
- [5] Zhao L N, Zhang T, Zhao H L, et al. Polyanion-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. Materials Today Nano, 2019, 10:100072.
- [6] Yu Y, Zhang X, Rui X, et al. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: An advanced cathode for sodium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2019, 11(6):2556-2576.
- [7] Song W, Ji X, Wu Z, et al. First exploration of Na-ion migration pathways in the NASICON structure $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(15):5358-5362.
- [8] Zhang J, Liu Y, Zhao X, et al. A novel NASICON-type $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$ demonstrating the energy density record of phosphate cathodes for sodium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2020, 32(11):1906348.
- [9] Kumar P R, Kheireddine A, Nisar U, et al. $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ -rGO as advanced cathode for aqueous and non-aqueous sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 429:149-155.
- [10] Jung Y H, Lim C H, Kim D K. Graphene-supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a high rate cathode material for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(37):11350-11354.
- [11] Saravanan K, Mason C W, Rudola A, et al. The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(4):444-450.
- [12] Gao H, Seymour I D, Xin S, et al. $\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3$: A high-voltage cathode for sodium batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(51):18192-18199.

(下转第 204 页)

- trol, 2019, 15: 777-787.
- [2] Mamdouh M Salama, Bruce N Brown. Study of factors affecting CO₂ corrosion and inhibitor effectiveness using a multi-phase flowloop [A]. Corrosion 2009 [C], NACE International, Houston, 2009: 09476.
- [3] Mohammed A N, Suhor M F, Mohamed M F, *et al.* Corrosion of carbon steel in high CO₂ environment: Flow effect [A]. Corrosion 2011 [C], NACE International, Houston, 2011: 11242.
- [4] Carlos A P, Corpoven S A, Valoy C, *et al.* Corrosion control in the oil and gas industry using nodal analysis and two-phase flow modeling techniques [C]. SPE-36127; 501-521.
- [5] James D G, Vinayak B P, Kwei M Y. CO₂, H₂S and bacteria pitting corrosion model [A]. Corrosion 2011 [C], NACE International, Houston, 2011: 11257.
- [6] Tarik M. Factors increasing corrosion rates of oil field pipes and their inhibition [J]. Petroleum & Coal, 2018, 52(3): 215-219.
- [7] Obanijesu E O, Pareek V, Gubner R, *et al.* Hydrate formation and its influence on natural gas pipeline internal corrosion [J]. NAFTA, 2019, 62(5-6): 164-173.
- [8] Raymundo C. Estimation of the replacement time interval due to CO₂ corrosion in oilwells by random process modelling [A]. Corrosion 2018 [C], NACE International, Houston, 2018: 18366.
- [9] Meng Q, Jovancevic V. Electrochemical evaluation of CO₂ corrosion inhibitors in high turbulence multiphase fluid flow [A]. Corrosion 2008 [C], NACE International, Houston, 2008: 08625.
- [10] 崔铭伟. 多相流海管 CO₂ 内腐蚀及剩余强度研究 [D]. 中国石油大学(华东), 2014.
- [11] Jiabin H, Jinsuo Z, William C J. Effect of bicarbonate on corrosion of carbon steel in CO₂ saturated brines [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 15(3): 15-25.
- [12] Yanbo Z, Ningde J, Zhenya W, *et al.* Nonlinear dynamic analysis of large diameter inclined oil-water two phase flow pattern [J]. International Journal of Multiphase Flow, 2018, 36: 166-183.
- [13] Hossam A K, Hossam A G. Review of pipeline integrity management practice [J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2019, 87: 373-380.
- [14] Sikder H, Faisal K, Shawn K. Probability assessment of burst limit state due to internal corrosion [J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2012, 89: 48-58.
- [15] Fengmei S. A model developed to predict the internal corrosion rates of wet and dry gas pipelines [A]. Corrosion 2011 [C], NACE International, Houston, 2011: 11304.
- [16] Zhenjin Z, Nima T, Patrick J T, *et al.* A mechanistic model for predicting localized pitting corrosion in a brine water-CO₂ system [A]. Corrosion 2019 [C], NACE International, Houston, 2019: 19256.
- [17] Yin Z F, Feng Y R, Zhao W Z, *et al.* Effect of temperature on CO₂ corrosion of carbon steel [J]. Surface and Interface Analysis, 2019, 41, 517-523.
- [18] Patruno L E, Marchetti J M, Dorao C A, *et al.* Droplet size distribution after liquid entrainment in horizontal stratified two-phase three-field dispersed flow [J]. Chemical Engineering Science, 2011: 1407-1414.
- [19] Manuela G, Roberta V, Roberto B, *et al.* The role of material and corrosion engineering in managing the service-life integrity of flow and export lines [J]. Springer Science, 2011, 1(3): 127-155.
- [20] Gao M, Pang X, Gao K. The growth mechanism of CO₂ corrosion product films [J]. Corrosion Science, 2017, 53: 557-568.
- [21] M H N, Allahkaram S R, Kermani M B. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO₂ corrosion of grade X70 steel [J]. Materials and Design, 2017, 31: 3559-3563.
- [22] Yacine S, Jack L, Gérard D, *et al.* Stability analysis of inclined stratified two-phase gas-liquid flow [J]. Nuclear Engineering and Design, 2019, 240: 1083-1096. ■

(上接第 196 页)

- [13] Li H, Jin T, Chen X, *et al.* Rational architecture design enables superior Na storage in greener NASICON-Na₄MnV(PO₄)₃ cathode [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(24): 1801418.
- [14] Wang H, Zhang T, Chen C, *et al.* High-performance aqueous symmetric sodium-ion battery using NASICON-structured Na₂VTi(PO₄)₃ [J]. Nano Research, 2018, 11: 490-498.
- [15] Li Z, Zhang L, Ge X, *et al.* Core-Shell structured CoP/FeP porous microcubes interconnected by reduced graphene oxide as high performance anodes for sodium ion batteries [J]. Nano Energy, 2017, 32: 494-502.
- [16] Chen L, Zhao Y, Liu S, *et al.* Hard carbon wrapped Na₃V₂(PO₄)₃@C porous composite extending cycling lifespan for sodium-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(51): 44485-44493.
- [17] Liu R, Xu G, Li Q, *et al.* Exploring highly reversible 1.5-electron reactions (V³⁺/V⁴⁺/V⁵⁺) in Na₃VCr(PO₄)₃ cathode for sodium-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(50): 43632-43639.
- [18] Zhao Y, Gao X, Gao H, *et al.* Three electron reversible redox reaction in sodium vanadium chromium phosphate as a high-energy-density cathode for sodium-ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(10): 1908680.
- [19] Kim H, Choi W, Yoon J, *et al.* Exploring anomalous charge storage in anode materials for next-generation Li rechargeable batteries [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(14): 6934-6976.
- [20] Ye Yao, Lu Zhang, Yu Gao, *et al.* Assembly of Na₃V₂(PO₄)₂F₃@C nanoparticles in reduced graphene oxide enabling superior Na⁺ storage for symmetric sodium batteries [J]. RSC Advances, 2018, 8(6): 2958-2962. ■